

WEST

Generate Collection

Print

L11: Entry 97 of 140

File: JPAB

Dec 10, 1993

PUB-NO: JP405325261A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05325261 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM

PUBN-DATE: December 10, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HIROTA, KUSATO

OBAYASHI, GENTARO

SEO, HISAYA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TORAY IND INC

APPL-NO: JP04128920

APPL-DATE: May 21, 1992

INT-CL (IPC): G11B 7/24

ABSTRACT:

PURPOSE: To lessen the fluctuation in the film thickness of the recording layer of an optical disk, optical card or optical tape which has functions to erase and rewrite recording information and can record information signals at a high speed and high density by laminating a thermal expansion relieving layer consisting of a metal material having the coefft. of thermal expansion lower than the coefft. of thermal expansion of the constituting material of a reflection layer on the reflection layer.

CONSTITUTION: The thermal expansion relieving layer consisting of the metal, such as Ti alloy, having the coefft. of thermal expansion lower than the coefft. of thermal expansion of the material constituting the reflection layer is provided between a dielectric layer and the reflection layer at the time of constituting the optical recording medium of the laminate of, for example, a transparent substrate/first dielectric layer/recording layer/second dielectric layer/thermal expansion relieving layer/reflection layer, thereby the stress generated near the boundary with the protective layer by the thermal expansion of the reflection layer is decreased and the fluctuation in the film thickness of the recording layer and the defect generation and deterioration of the protective layer, the reflection layer, etc., are suppressed. The transfer of the recording layer material is lessened and the power margin is increased in spite of the recording conditions of a high recording power and erasing power if the recording medium is formed in such a manner.

COPYRIGHT: (C) 1993, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-325261

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl.⁵

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 8 K 7215-5D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-128920

(22)出願日 平成4年(1992)5月21日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 廣田 草人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 大林 元太郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 瀬尾 尚也

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 光記録媒体

(57)【要約】

【構成】この発明は、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる熱膨張緩和層を反射層に積層して設けた光記録媒体である。

【効果】この発明によれば、多数回の記録消去の繰り返しに伴う記録層の膜厚変動が低減できる。また、耐湿熱性、耐酸化性に優れ、長寿命である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、かつ透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／反射層の積層体を構成部材として含み、かつ該積層体の第2誘電体層の厚さが2nm以上50nm以下である光記録媒体において、前記第2誘電体層と反射層の間に、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる熱膨張緩和層を設けたことを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光の照射により、情報の記録、消去、再生が可能である光情報記録媒体に関するものである。

【0002】特に、本発明は、記録情報の消去、書換機能を有し、情報信号を高速かつ、高密度に記録可能な光ディスク、光カード、光テープなどの書換可能相変化型光記録媒体に関するものである。

【0003】

【従来の技術】従来の書換可能相変化型光記録媒体の技術は、以下のごときものである。

【0004】これらの光記録媒体は、テルルを主成分とする記録層を有し、記録時は、結晶状態の記録層に集束したレーザー光パルス短時間照射し、記録層を部分的に熔融する。熔融した部分は熱拡散により急冷され固化し、アモルファス状態の記録マークが形成される。この記録マークの光線反射率は、未記録部の結晶状態より低く、光学的に記録信号として再生可能である。

【0005】また、消去時には、記録マーク部分にレーザー光を照射し、記録層の融点以下、結晶化温度以上の温度に加熱することによって、アモルファス状態の記録マークを結晶化し、もとの未記録状態にもどす。

【0006】この光記録媒体では、通常、記録層の両面に耐熱性と透光性を有する誘電体層を設け、記録時に記録層に変形、開口が発生することを防いでいる。さらに、光ビーム入射方向と反対側の誘電体層に、熱伝導率が高く、光反射性を有するAlなどの金属反射層を積層して設け、光学的な干渉効果により再生時の信号コントラストを改善すると共に、冷却効果により、非晶状態の記録マークの形成を容易にし、かつ消去特性、繰り返し特性を改善する技術が知られている。特に、記録層と反射層の間の誘電体層を20nm程度に薄く構成した「急冷構造」では、記録の書換の繰返しによる劣化が比較的少なく、また消去パワーのパワー・マージンが広い点で優れていると共に、一度のレーザー光照射で書換ができるシングル・ビームオーバーライト方式による記録も可能である(T.Ohota et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol 28(1989) Suppl. 28-3 pp123 - 128)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述のような急冷構造の書換可能相変化型光記録媒体における課題の一つは、記録書換の多数回の繰返し、とりわけシングルビーム・オーバーライトによる書換の繰返しにより、記録層の物質が徐々にトラック方向に移動し、記録層の膜厚にむらが発生し、記録マークの形状が不均一になる、あるいは記録が困難な部分が発生するなどの不都合を生じることである。

10 【0008】また、第2の課題は、記録書換の多数回の繰返しにより、記録層、誘電体層、反射層などの膜の欠陥が増加することであり、また、この部分が、長期の保存により、さらに欠陥が増加する、あるいはC/Nなどの記録特性が劣化する問題である。

【0009】第1の課題については、その一因が、記録時の加熱により、記録層、保護層、反射層などが熱膨張し、その応力により熔融状態にある記録層の物質が押し出されることにありと推定できる。そのため保護層、反射層の熱膨張により発生する応力を低減する方法が望まれていた。

20 【0010】また、第2の課題については、その原因として、記録層と反射層の間の20nm程度の薄い誘電体層が、記録時に加熱され熱膨張するため、この誘電体層と反射層のAlなどの金属材料との熱膨張差により界面に応力が発生し、その結果、記録の繰返しにより、誘電体層および反射層が強度的に疲労すること、およびクラック、ヒロックなどの欠陥が発生することなどが推定できる。

【0011】この様な劣化を防止する手段としては、熱膨張率の小さいW-Au合金を反射層とするもの(ア) (特開平3-178050号公報)や、Moなどの金属の5nm程度の厚さの接着層を誘電体層と反射層の間に設けること(イ) (特開平3-207035号公報)が提案されているが、前者(ア)の場合には、記録を繰返した部分の保存安定性は向上するものの、多数回の記録の繰返しにより、C/Nなどの記録特性が劣化する欠点があった。

【0012】また後者(イ)では、AuやAl反射層と接着性の悪いSiO₂や窒化シリコンなどの誘電体材料を用いる場合には、反射膜の接着性向上効果によって、記録の繰返しによる欠陥発生などの劣化が低減できることが報告されている。しかし、現在主流となっている急冷構成では、AlにTi、Cr、Zr、Hf、Mnなどの添加元素を加えて結晶粒径を純Alよりも小さくし、かつ結晶状態の熱安定性を改善したAl合金反射層を用いれば、ZnS-SiO₂混合系誘電体と比較的良好な接着性が得られるため、Moなどの接着性向上層を挿入しても、更なる改善効果は殆ど得られなかった。また、急冷構成では、記録層と反射層間の誘電体層が、前述の例(イ)の70nmに比べて、約20nmと薄いため、記録時の誘電体層と反射層の界面の温度が高くなり熱膨

張量の差がより大きいこと、および誘電体層が薄いため機械的強度が相対的に低く、前述の記録層の膜厚変動が起き易いことも、反射層の接着性を向上しても記録の繰返し耐久性が向上しない原因であると考えられる。

【0013】本発明の目的は、記録時の加熱により誘電体層と反射層間に発生する応力を緩和し、誘電体層、反射層の欠陥発生や強度低下、記録層の物質移動などの劣化を低減すると共に、応力に対する反射層の安定性を向上することにより、多数回の記録の繰返しを行っても劣化の少ない書換型相変化光記録媒体を提供することである。

【0014】本発明の別の目的は、耐酸化性、耐湿熱性に優れ長期の保存においても欠陥の生じない長寿命の光記録媒体を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された記録層に光を照射することによって、情報の記録、消去、再生が可能であり、情報の記録及び消去が、非晶相と結晶相の間の相変化により行われ、かつ透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／反射層の積層体を構成部材として含み、かつ該積層体の第2誘電体層の厚さが2nm以上50nm以下である光記録媒体において、前記第2誘電体層と反射層の間に、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる熱膨張緩和層を設けたことを特徴とする光記録媒体に関するものである。

【0016】本発明の光記録媒体の代表的層構成は、透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／熱膨張緩和層／反射層の積層体を部材として含むもの、あるいは、透明基板／第1誘電体層／記録層／第2誘電体層／熱膨張緩和層／反射層／強化層の積層体を部材として含むものである（ここで光の入射方向は基板側である）。但しこれに限定するものではなく、反射層もしくは強化層上に、本発明の効果を損なわない範囲で紫外線硬化樹脂などの樹脂層や、ZnS、SiO₂などの湿度、熱安定性に優れた金属化合物の保護層、他の基板と張り合わせるための接着剤層など、他の層を設けてもよい。

【0017】本発明の熱膨張緩和層は、反射層の構成材料よりも熱膨張率が小さい金属材料からなる。

【0018】従来の構成では、誘電体層が酸化物、硫化物、窒化物やこれらの混合物であるため、熱膨張率はAlやAuなどの反射層に用いる金属に対して、数分の1から10分の1程度と小さい。そのため記録時に加熱された誘電体層と反射層の界面付近では、大きな熱膨張量差により応力が発生し誘電体層が変形する。記録の度に繰返しこの変形が発生することにより、記録層材料がトラック方向に押し出され、膜厚の不均一化が発生していると推定できる。さらに、この変形の繰返しによる誘電体層、反射層の機械的疲労から、各層の強度低下に起因する欠陥が発生していると推定できる。

【0019】本発明は、この反射層を構成する材料より熱膨張率の小さいTi合金などの金属の熱膨張緩和層を誘電体層と反射層の間に設けることにより、反射層の熱膨張により保護層との界面付近に発生する応力を低減し、記録層の膜厚変動や保護層、反射層などの欠陥発生や劣化を抑制する効果がある。

【0020】特に、記録パワー、消去パワー（ボトム・パワー）が高い記録条件での、前述の記録層材料の移動現象が低減され、記録条件のパワー・マージンが拡大できる効果大きい。

【0021】本発明では、熱膨張緩和層を金属で構成しているため、SiO₂、Si窒化物などのガラス、セラミックス材料を用いる場合に比べ、靱性が高く、反射層の膨張による応力で破壊しにくいという効果がある。

【0022】ただし、本発明の主旨を損なわない範囲で、熱膨張緩和層の金属に少量の金属酸化物、窒化物などを加えることは、本発明の範囲内であることは言うまでもない。

【0023】熱膨張緩和層の材質としては、Ti、Zr、Hf、Ta、Nb、Rh、Wなどの高融点金属、及びこれらの少なくとも2種から構成される合金、もしくは、これらを主成分とし添加元素としてAl、V、Sn、Cr、Au、Ag、Cuなどの他の金属を1原子%以上、20原子%未満含有する合金およびAlTi金属間化合物が、熱膨張率が適当であることから好ましい。

【0024】特に、反射層がAlもしくはAl合金の場合には、耐腐食性が良好な組み合わせであることからTi、Zr、Hfもしくは、これらの少なくとも2種の合金、さらにこれら前述の金属の少なくとも1種を主成分として80原子%以上含有し、添加元素としてAl、V、Sn、Cr、Au、Ag、Cuなどの他の金属を1原子%以上、20原子%未満含有する合金が合金が好ましい。

【0025】とりわけTiを80原子%以上含有しAl、Sn、Hf、V、Nb、Mo、Cr、Fe、Siなどに代表される強度向上を目的とした添加元素を加えた合金であることが、耐腐食性が良好で、かつ記録繰返しによる劣化を低減する効果が著しいことから好ましい、特にTiに3～6重量%のAl、Vなどの少なくとも一種の金属を加えた合金が耐熱性が高いことから好ましい。

【0026】熱膨張緩和層の厚さとしては、材質にもよるが、およそ10nm～30nmが好ましく、10～20nmが特に好ましい。薄すぎる場合には、記録の繰返しによる劣化を低減する前述の効果が低く、厚すぎる場合には、比較的熱伝導率の低い熱膨張緩和層の影響で、記録層から反射層への熱拡散量が低くなり、記録、消去特性、記録の繰返し耐久性が低下する。

【0027】本発明の反射層の材質は、光反射性を有するAl、Au、Ag、Cuなどの金属、およびこれらの

合金、および金属と金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物などの金属化合物の混合物である。特に、Al、Au、Ag、Cuなどの高反射率の金属、もしくは、これらを主成分として80原子%以上含有する合金が光反射性が高く、かつ熱伝導率を高くできることから好ましい。前述の合金の例として、AlにSi、Mg、Cu、Pd、Ti、Hf、Zr、Ta、Cr、Nb、Mnなどの少なくとも1種の元素を合計で5原子%以下、0.5原子%以上加えたもの、あるいは、AuにCr、Ag、Cu、Pd、Pt、Niなどの少なくとも1種の元素を合計で20原子%以下、1原子%以上加えたものなどがある。特に、材料の価格が安いことから、Alを主成分とする合金が好ましい。

【0028】とりわけ、Al合金としては、耐腐食性が良好なことから、AlにTi、Cr、Zr、Hfから選ばれた少なくとも1種以上の金属を合計で5原子%以下0.5原子%以上添加し、Pdを0.05原子%以上0.5原子%以下した合金あるいは、Alに合計で5%以下のSiとMnを加えた合金が好ましい。

【0029】反射層の厚さとしては、おおむね30nm以上300nm以下である。再生信号強度が大きく、かつ記録感度を高くできることから50nm以上200nm以下が好ましい。

【0030】また、本発明の光記録媒体の反射層の記録、再生光入射方向の反対側の面に、反射層を構成する材料よりもヤング率の高い金属材料からなる強化層を設けてもよい。強化層を設けることは、反射層を力学的に強化する事によって、反射層や誘電体層などの熱膨張に起因する応力によって反射層にヒロックやマイクロクラックなどの欠陥が発生することを防止する効果があることから好ましい。強化層は金属で構成されているため、金属である反射層との接着性において、SiO₂、ZnSなどの誘電体材料などに比べ優れている。

【0031】強化層の材質としては、Ti、Zr、Hf、Ta、Nb、Rh、Wなどの金属、及びこれらを主成分とする合金が、ヤング率が大きく好ましい。

【0032】特に、反射層がAlもしくはAl合金の場合には、耐腐食性が良好な組み合わせであることからTi、Zr、Hf、Ta及びこれらの少なくとも2種の合金が好ましい。さらにこれら前述の金属の少なくとも1種を50原子%以上含有する合金が好ましい。とりわけTi-Zr合金、Ti-Al合金、Ti-Al-V合金、Ti-Al-Sn合金、Ti-Hf合金であることが、好ましい。

【0033】特にTi及びZrの少なくとも1種を80原子%以上含有しAl、Sn、Zr、Hf、V、Nb、Mo、Cr、Fe、Siなどに代表される強度向上を目的とした添加元素を合計で1原子%以上20原子%以下加えた合金であることが、耐腐食性が良好で、かつ記録繰り返しの劣化を低減する効果が著しいことから好

ましい。

【0034】強化層の厚さとしては、材質にもよるが、20nm～100nmが好ましく、特に20nm～50nmが好ましい。薄すぎる場合には、反射層を力学的に強化する効果が低く、厚すぎる場合には、反射層を含めた熱容量が大きくなり過ぎるため、記録、消去特性が低下する。

【0035】本発明の第1誘電体層の材質は、記録光波長において実質的に透明であり、かつその屈折率が、透明基板の屈折率より大きく、記録層の屈折率より小さいZnS、SiO₂、酸化アルミニウム、窒化シリコン、ZrC、ZnSeなどの金属硫化物、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属セレン化物などの金属化合物、およびその混合物である。第1保護層の厚さは、必要な反射率など光学的な条件により決められるが、およそ100nm～500nmである。

【0036】特にZnSの薄膜、Si、Ge、Al、Ti、Zr、Taなどの金属の酸化物の薄膜、Si、Alなどの窒化物の薄膜、Ti、Zr、Hf、Siなどの炭化物の薄膜及びこれらの化合物の混合物の膜が、耐熱性が高いことから好ましい。また、これらに炭素、MgF₂などのフッ化物を混合したもの、膜の残留応力が小さいことから好ましい。

【0037】また、ZnSとSiO₂の混合膜は、記録、消去の繰り返しのによっても、記録感度、C/N、消去率などの劣化が起きにくいことから好ましい。

【0038】本発明の第2誘電体層の材質は、第1誘電体層の材料としてあげたものと同様のものでよい。第2誘電体層の材質は第1誘電体層の材質と同一の材料でも良いし、異種の材料であってもよい。第2誘電体層の厚さは、通常2nm以上50nm以下である。良好な消去率の得られる消去パワー（あるいはボトム・パワー）の範囲が広いことからおよそ10～40nmが好ましく、特に好ましくは10～30nmである。

【0039】本発明の記録層としては、特に限定するものではないが、Pd-Ge-Sb-Te合金、Ni-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金、In-Sb-Te合金、Ag-In-Sb-Te合金、In-Se合金などがある。

【0040】多数回の記録の書換が可能であることから、Pd-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金、Co-Ge-Sb-Te合金が好ましい。

【0041】特にPd-Ge-Sb-Te合金、Ge-Sb-Te合金は、消去時間が短く、かつ多数回の記録、消去の繰り返しが可能であり、C/N、消去率などの記録特性に優れることから好ましく、とりわけPd-Ge-Sb-Te合金が、前述の特性に優れることから好ましい。

【0042】本発明の記録層の厚さとしては、特に限定するものではないが10～100nmである。特に記

録、消去感度が高く、多数回の記録消去が可能であることから10nm以上30nm以下とすることが好ましい。

【0043】特に、記録感度が高く、高速でシングルビーム・オーバーライトが可能であり、かつ消去率が大きく消去特性が良好であることから、次のごとく、光記録媒体の主要部を構成することが好ましい。

【0044】すなわち、誘電体層がZnSとSiO₂の混合膜であり、SiO₂の混合比が15～35モル%、記録光波長での屈折率が2.0～2.3であり、かつ第*10

$$(Pdx \text{ Sby Te}1-x-y)1-z (\text{Te}0.5 \text{ Ge}0.5)z$$

$$0 \leq x \leq 0.05$$

$$0.35 \leq y \leq 0.65$$

$$0.2 \leq z \leq 0.5$$

但しx, y, z, 0.5は各元素の原子数比をあらわす。

【0046】また、さらに反射層上に10～100nmのTi、あるいはTi合金の強化層を設けてもよい。

【0047】本発明では、ほこり、基板の傷などの影響をさける目的で、集束した光ビームを用いて、基板側から記録を行なうため、基板として透明材料を用いる。この様な材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチル・メタクリレート、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などがあげられる。

【0048】特に、光学的複屈折が小さく、吸湿性が小さく、成形が容易であることからポリカーボネート樹脂、アモルファス・ポリオレフィン樹脂が好ましい。また耐熱性が要求される場合には、エポキシ樹脂が好ましい。

【0049】基板の厚さは特に限定するものではないが、0.01mm～5mmが実用的である。0.01mm未満では、基板側から集束した光ビームで記録する場合でも、ごみの影響を受け易くなり、5mm以上では、対物レンズの開口数を大きくすることが困難になり、照射光ビームスポットサイズが大きくなるため、記録密度をあげることが困難になる。基板はフレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであっても良い。フレキシブルな基板は、テープ状、シート状、カード状で使用する。リジッドな基板は、カード状、あるいはディスク状で使用する。また、これらの基板は、記録層などを形成した後、2枚の基板を用いて、密着張合せ構造、エアーサンドイッチ構造としてもよい。

【0050】本発明の光記録媒体の記録に用いる光源としては、レーザー光、ストロボ光のごとき高強度の光源であり、特に半導体レーザー光は、光源が小型化できること、消費電力が小さいこと、変調が容易であることから好ましい。

【0051】記録は結晶状態の記録層にレーザー光パルスなどを照射してアモルファスの記録マークを形成して行う。また、反対に非晶状態の記録層に結晶状態の記録※50

*1誘電体層の厚さを150nm～400nm、第2誘電体層の厚さを10nm～30nmで構成し、かつ記録層の厚さを10nm～30nm、熱膨張緩和層を厚さ10～20nm、かつTi及びZrの少なくとも1種を80原子%以上含有しAl、Sn、Zr、Hf、Vなどに代表される強度向上を目的とした添加元素を1原子%以上20原子%未満加えた合金で構成し、反射層を厚さ50nm～200nmのAl合金で構成し、かつ記録層の組成が次式で表される範囲にあることが好ましい。

【0045】

※マークを形成してもよい。消去はレーザー光照射によって、アモルファスの記録マークを結晶化するか、もしくは、結晶状態の記録マークをアモルファス化して行うことができる。

【0052】記録速度を高速化でき、かつ記録層の変形が発生しにくいことから記録時はアモルファスの記録マークを形成し、消去時は結晶化を行う方法が好ましい。

【0053】また、記録マーク形成時は光強度を高く、消去時はやや弱くし、1回の光ビームの照射により書換を行う1ビーム・オーバーライトは、書換の所要時間が短くなることから好ましい。

【0054】次に、本発明の光記録媒体の製造方法について述べる。熱膨張緩和層、反射層、記録層、誘電体層などを基板上に形成する方法としては、公知の真空中での薄膜形成法、例えば真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などがあげられる。特に組成、膜厚のコントロールが容易であることから、スパッタリング法が好ましい。

【0055】形成する記録層などの厚さの制御は、公知の技術である水晶振動子膜厚計などで、堆積状態をモニタリングすることで、容易に行える。

【0056】記録層などの形成は、基板を固定したまま、あるいは移動、回転した状態のどちらでもよい。膜厚の面内の均一性に優れることから、基板を自転させることが好ましく、さらに公転を組合わせることが、より好ましい。

【0057】また、本発明の効果を著しく損なわない範囲において、反射層などを形成した後、傷、変形の防止などのため、紫外線硬化樹脂などの保護層などを必要に応じて設けてもよい。また、反射層などを形成した後、あるいはさらに前述の樹脂保護層を形成した後、2枚の基板を対向して、接着材で張り合わせてもよい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。(分析、測定方法)反射層、記録層の組成は、ICP発光分析(セイコー電子工業(株)製)により確認した。

またキャリア対ノイズ比および消去率（記録後と消去後の再生キャリア信号強度の差）は、スペクトラムアナライザにより測定した。

【0059】記録層など各層の膜厚は、走査型、及び透過型電子顕微鏡で膜厚方向の断面を観察し、校正した水晶振動子膜厚計によりモニターした。

【0060】実施例1

厚さ1.2mm、直径13cmのスパイラルグループとセクタのフォーマット付きポリカーボネート製基板を毎分30回転で回転させながら、高周波スパッタ法により、記録層、誘電体層、反射層及び熱膨張緩和層、強化層を形成した。

【0061】まず、真空容器内を 1×10^{-5} Paまで排気した後、 2×10^{-1} PaのArガス雰囲気中で SiO_2 を20mol%添加したZnSをスパッタし、基板上に屈折率、約2.2の厚さ360nmの第1誘電体層を形成した。続いて、Pd、Ge、Sb、Teからなる合金ターゲットをスパッタして、組成Pd1Ge17Sb26Te56（原子%）の膜厚25nmの記録層を形成した。さらに第1誘電体層と同じ材質の第2誘電体層を20nm形成し、この上に、膜厚15nmのTi95Al5合金からなる熱膨張緩和層を設け、さらにPd0.001Hf0.01Al10.99合金の膜厚130nmの反射層、膜厚40nmのTi95Al5合金からなる強化層を形成した。さらにこのディスクを真空容器より取り出した後、この反射層上にアクリル系紫外線硬化樹脂をスピンコートし、紫外線照射により硬化させて膜厚10 μ mの樹脂層を形成し、さらに同一構成のディスクとホットメルト接着剤で張り合わせて、本発明の光記録媒体を得た。

【0062】この光記録媒体を毎秒1200rpmで回転させ、基板側から、半径方向に長円に集光した波長820nmの半導体レーザー光を照射して、記録層を結晶化し初期化した。

【0063】その後、線速度8.5m/秒の条件で、対物レンズの開口数0.5、半導体レーザーの波長830nmの光学ヘッドを使用して、パルス幅50nsec、ピークパワー20mW、ボトムパワー9mWの条件に変調した半導体レーザー光で、2-7コード（1.5Tの周波数5.3MHz）の連続した1.5Tパターンの連続部と4Tパターンの連続部の交互の繰り返しから成るデータパターンを同一トラックに100回、さらに10万回オーバーライト・モードで記録した。その後再生し、再生波形を観察したところ、初期100回記録後に比べ、殆ど劣化がなく良好な再生波形が得られた。さらに1.5T~4Tの信号の混在したランダムパターンで1回オーバーライトした後再生し、ビット・エラー率（BER）を測定したところ 2.5×10^{-5} と良好な値であった。

【0064】さらに、隣接した別のトラックに、先と同様の記録条件で、2-7コードのランダム・パターンで

20万回のオーバーライト記録を行った後、BERを測定したところ1トラック中にエラーの発生はなかった。また、記録材料の移動による記録セクタ、の先端、終端部の再生波形つぶれは殆ど見られず、中間のデータ部の再生波形の乱れも殆どなかった。

【0065】比較例1

熱膨張緩和層と強化層を設けず、かつ反射層を140nmの厚さとした他は実施例1と同様の本発明の範囲外の従来の層構成の光記録媒体を作製した。この光記録媒体の記録感度を測定したところ、実施例1とほぼ同じであった。この光記録媒体を実施例1と同様に100回、さらに10万回繰り返しオーバーライト記録を行い再生波形を観察したところ、10万回後は、100回目と比べ、記録層の膜厚変動が大きく、1.5Tの連続信号の一部の振幅が著しく低下していた。さらにランダムパターンで1回オーバーライトした後再生し、ビット・エラー率（BER）を測定したところ、 3×10^{-1} とエラー訂正を行っても、データの再現が全く困難なレベルまで悪化していた。

【0066】実施例2

熱膨張緩和層を厚さ10nm、強化層を厚さ40nmのTiで構成した他は実施例1と同様の光記録媒体を作製した。実施例1と同様に4Tと1.5Tからなる記録パターンで10万回オーバーライトした後、再生波形を観察したところ、顕著な劣化は見られなかった。さらにランダム・パターンでオーバーライトし、BERを測定したところ 1×10^{-4} であり、エラー訂正によりデータの再現が可能なレベルであった。

【0067】比較例2

熱膨張緩和層を厚さ5nmと本発明の範囲外とし、強化層を厚さ40nmのTiで構成した他は、実施例1と同様の光記録媒体を作製した。実施例1と同様に4Tと1.5Tからなる記録パターンで10万回オーバーライトした後、再生波形を観察したところ、比較例1と同様の顕著な劣化が見られた。さらにランダム・パターンでオーバーライトしBERを測定したところ 3×10^{-2} であり、エラー訂正によりデータの再現が困難なレベルであった。

【0068】同様に、熱膨張緩和層を厚さ50nmと本発明の範囲外とし、強化層を厚さ40nmのTiで構成した他は、実施例1と同様の光記録媒体を作製し、同様に再生波形の観察と、BER測定を行ったところ、再生波形は、前記と同様に比較例1と同様の顕著な劣化が見られた。またBERは、 2×10^{-1} 以上と、同様にエラー訂正を行ってもデータの再現が困難なレベルであった。

【0069】実施例3

実施例1と同様のディスクに実施例1と同様の記録条件で1.5Tの連続信号を100回同一トラック上にオーバーライト・モードで記録し、その後再生信号のC/N

11

を測定したところ53dBであった。さらに同条件で20万回オーバーライトしたのち、再度C/Nを測定したところ52dBとほとんど劣化はみられず良好な値であった。また同様に1.5T信号を4T信号でオーバーライトした時の消去率は、100回目、さらに20万回後とも25dBと良好な値であり劣化もなかった。

【0070】実施例4

実施例1の反射層の厚さを140nmとし、強化層を設けない層構成とした他は、実施例1と同様の光記録媒体を作製した。実施例1と同様の記録条件で、2-7コードのランダム・パターンを20万回オーバーライトした

12

後、BERを測定したところ、1トラック中にエラーの発生はなかった。また、記録材料の移動による記録セクタ、の先端、終端部の再生波形のつぶれは殆ど見られず、中間のデータ部の再生波形の乱れも殆どなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明は、光記録媒体で構成したので、以下の効果が得られた。

- (1) 多数回の記録の書換を繰り返しても、記録層の膜厚の変動などの劣化が起き難い。
- (2) 耐湿熱性、耐酸化性に優れ、長寿命である。
- (3) スパッタ法により容易に作製できる。

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the optical information record medium in which informational record, elimination, and reproduction are possible by irradiation of light.

[0002] Especially this invention has elimination of recording information, and a rewriting function, and are high speed and things about a rewritable phase-change type optical recording medium, such as a recordable optical disk, an optical card, and an optical tape, with high density about an information signal.

[0003]

[Description of the Prior Art] The following dispels the technology of the conventional rewritable phase-change type optical recording medium, and it is a thing.

[0004] These optical recording media have the record layer which makes a tellurium a principal component, short-time irradiation of the laser optical pulse which converged on the record layer of a crystallized state is carried out at the time of record, and it fuses a record layer partially. Thermal diffusion quenches the fused portion, it solidifies, and the record mark of an amorphous state is formed. The beam-of-light reflection factor of this record mark is lower than the crystallized state of the non-Records Department, and can be optically reproduced as a record signal.

[0005] Moreover, at the time of elimination, a laser beam is irradiated into a record mark portion, and by heating to the temperature more than crystallization temperature, the record mark of an amorphous state is crystallized and it returns to the state of a basis where it does not record, below the melting point of a record layer.

[0006] By this optical recording medium, the dielectric layer which has thermal resistance and a translucency was usually prepared in both sides of a record layer, and it has prevented deformation and opening occurring in a record layer at the time of record. Furthermore, while thermal conductivity is high, and carrying out the laminating of the metallic reflective layers, such as aluminum which has light reflex nature, to the dielectric layer of the direction of light beam incidence, and an opposite side, preparing them in it and improving the signal contrast at the time of reproduction according to the optical interference effect, the technology make formation of the record mark of amorphous state easy, and improve an elimination property and a repeat property by the cooling effect is known. "With especially the quenching structure that constituted thinly the dielectric layer between a record layer and a reflecting layer in about 20nm" There is comparatively little degradation by the recurrence of rewriting of record, and while the power margin of elimination power is excellent in the latus point, record by the single beam over write whose rewriting is once possible in laser beam irradiation is also possible (T. Ohota et al, Japanese Journal of Applied Physics, Vol 28 (1989) Suppl.28-3 pp 123-128).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is producing un-arranging [of the matter of a record layer moving in the direction of a truck gradually, unevenness occurring in the thickness of a record layer, the configuration of a record mark becoming uneven or a portion with difficult record occurring by many recurrence of one record rewriting at the technical problem in the rewritable phase-change type optical recording medium of the above quenching structures, and the recurrence of rewriting especially according to single beam over-writing,].

[0008] Moreover, the 2nd technical problem is that the defect of films, such as a record layer, a dielectric layer, and a reflecting layer, increases by many repeats of record rewriting, and this portion is the problem on which a defect increases further or recording characteristics, such as C/N, deteriorate by long-term preservation.

[0009] About the 1st technical problem, the cause expands thermally [a record layer, a protective layer, a reflecting layer, etc.] by heating at the time of record, and it can be presumed that it is in the matter of the record layer which is in a melting state with the stress being extruded. Therefore, a method of reducing the stress generated according to the thermal expansion of a protective layer and a reflecting layer was desired.

[0010] Moreover, about the 2nd technical problem, since the about 20nm thin dielectric layer between a record layer and a reflecting layer is heated at the time of record and expands thermally as the cause, stress occurs in an interface by the differential thermal expansion with metallic materials, such as aluminum of this dielectric layer and a reflecting layer, consequently it can presume that defects, such as that a dielectric layer and a reflecting layer get fatigued in intensity and a crack, and a hillock, occur etc. by the repeat of record.

[0011] Thing (**) (JP,3-178050,A) which makes a reflecting layer the W-Au alloy with a coefficient of thermal expansion small as a means which prevents such degradation, Although preparing-between dielectric-layer and reflecting layer-glue line with a

thickness [of metals, such as Mo,] of about 5nm (**) (JP,3-207035,A) is proposed In a former (a), although the preservation stability of the portion which repeated record improved, the fault in which recording characteristics, such as C/N, deteriorate had it by the repeat of many records.

[0012] Moreover, SiO₂ with Au, aluminum reflecting layer, and an adhesive property bad in a latter (b) When using dielectric materials, such as a silicon nitride, it is reported that degradation of defective generating by the recurrence of record etc. can be reduced according to the adhesive improvement effect of a reflective film. However, if aluminum alloy reflecting layer which added alloying elements, such as Ti, Cr, Zr, Hf, and Mn, to aluminum, and made the diameter of crystal grain smaller than pure aluminum with the quenching composition which is in use now, and has improved the thermal stability of a crystallized state is used, it will be ZnS-SiO₂. Since a mixed-stock dielectric and a comparatively good adhesive property were acquired, even if it inserted adhesive improvement layers, such as Mo, most further improvement effects were not acquired. With quenching composition, the dielectric layer between a record layer and a reflecting layer compares with 70nm of the above-mentioned example (b). Moreover, since [about 20nm and since it is thin], The temperature of the interface of the dielectric layer at the time of record and a reflecting layer becomes high, and the difference of the amount of thermal expansion is more large, And it is thought that it is the cause whose recurrence endurance of record does not improve even if a mechanical strength is relatively low and it also improves the adhesive property of a reflecting layer that thickness change of the above-mentioned record layer tends to occur, since the dielectric layer is thin.

[0013] Even if the purpose of this invention performs the repeat of many records, it is offering the few rewritten type phase-change optical recording medium of degradation by improving the stability of the reflecting layer to stress, while it eases the stress generated between a dielectric layer and a reflecting layer by heating at the time of record and reduces degradation of defective generating of a dielectric layer and a reflecting layer, the mass transfer of an on-the-strength fall and a record layer, etc.

[0014] Another purpose of this invention is offering the long lasting optical recording medium which is excellent in oxidation resistance and resistance to moist heat, and a defect's does not produce in long-term preservation.

[0015]

[Means for Solving the Problem] this invention by irradiating light at the record layer formed on the substrate Informational record, elimination, and reproduction are possible and informational record and informational elimination are performed by the phase change between an amorphous phase and a crystal phase. And it sets as a composition member to the optical recording medium whose thickness of the 2nd dielectric layer of this layered product is 2nm or more 50nm or less, including the layered product of a transparent substrate / the 1st dielectric layer / record layer / the 2nd dielectric layer / reflecting layer. It is related with the optical recording medium characterized by preparing the thermal-expansion relief layer which consists of a metallic material with a coefficient of thermal expansion smaller than the component of a reflecting layer between the 2nd dielectric layer of the above, and a reflecting layer.

[0016] the thing in which the typical lamination of the optical recording medium of this invention contains the layered product of a transparent substrate / the 1st dielectric layer / record layer / the 2nd dielectric layer / thermal-expansion relief layer / reflecting layer as a member, or a transparent substrate / the 1st dielectric layer / record -- the layered product of a layer / the 2nd dielectric layer / thermal-expansion relief layer / reflecting layer / strengthening layer is included as a member (the direction of incidence of light is a substrate side here) however, the range which does not spoil the effect of this invention on not the thing to limit to this but a reflecting layer, or a strengthening layer -- resin layers, such as ultraviolet-rays hardening resin, and ZnS and SiO₂ etc. -- you may prepare other layers, such as an adhesives layer for making the protective layer of metallic compounds excellent in humidity and thermal stability, and other substrates rival

[0017] The thermal-expansion relief layer of this invention consists of a metallic material with a coefficient of thermal expansion smaller than the component of a reflecting layer.

[0018] Since dielectric layers are an oxide, a sulfide, nitrides, and such mixture with the conventional composition, coefficient of thermal expansion is as small as several [1/] to about 1/10 to the metal used for reflecting layers, such as aluminum and Au. Therefore, near the interface of a dielectric layer and a reflecting layer heated at the time of record, stress occurs by big thermal-expansion ****, and a dielectric layer deforms. When this deformation occurs repeatedly in the degree of record, record layer material is extruded in the direction of a truck, and it can be presumed that uneven-ization of thickness has occurred. Furthermore, it can be presumed that the defect resulting from the on-the-strength fall of each class has occurred from the mechanical fatigue of the dielectric layer by the repeat of this deformation, and a reflecting layer.

[0019] By preparing the thermal-expansion relief layer of metals, such as Ti alloy with a coefficient of thermal expansion smaller than the material which constitutes this reflecting layer, between a dielectric layer and a reflecting layer, this invention reduces the stress generated near an interface with a protective layer according to the thermal expansion of a reflecting layer, and has the effect which suppresses defective generating and degradation of thickness change of a record layer, a protective layer, a reflecting layer, etc., etc.

[0020] The effect that the move phenomenon of the above-mentioned record layer material in the record conditions that record power and elimination power (bottom power) are high is reduced, and the power margin of record conditions can be expanded especially is large.

[0021] In this invention, since the thermal-expansion relief layer is constituted from a metal, it is effective in toughness being high and being hard to destroy it with the stress by expansion of a reflecting layer compared with the case where glass, such as SiO₂ and Si nitride, and ceramic material are used.

[0022] However, adding a little metallic oxide, a nitride, etc. to the metal of a thermal-expansion relief layer in the range which

does not spoil the main point of this invention cannot be overemphasized by that it is within the limits of this invention.

[0023] As the quality of the material of a thermal-expansion relief layer, refractory metals, such as Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Rh, and W, and the alloy which consists of these at least two sorts or the alloy which makes these a principal component and contains other metals, such as aluminum, V, Sn, Cr, Au, Ag, and Cu, under 20 atom % more than 1 atom % as an alloying element, and an AlTi intermetallic compound are desirable from coefficient of thermal expansion being suitable.

[0024] Especially, when a reflecting layer is aluminum or aluminum alloy Ti, Zr, and Hf since a corrosion resistance is a good combination -- or The alloy which makes a principal component at least one sort of at least two sorts of these alloys and the metal of further these above-mentioned, contains it more than 80 atom %, and contains other metals, such as aluminum, V, Sn, Cr, Au, Ag, and Cu, under 20 atom % more than 1 atom % as an alloying element has a desirable alloy.

[0025] As for a corrosion resistance, it is good that it is the alloy which added the alloying element aiming at the improvement in on the strength which especially contains Ti more than 80 atom %, and is represented by aluminum, Sn, Hf, V, Nb, Mo, Cr, Fe, Si, etc. and the desirable alloy which added at least one kind of metals, such as 3 - 6% of the weight of aluminum and V, to especially Ti has desirable thermal resistance from a high thing from the effect of reducing degradation by the record repeat being remarkable

[0026] As thermal-expansion relief layer thickness, although based also on the quality of the material, 10nm - 30nm is about desirable, and especially 10-20nm is desirable. When the above-mentioned effect of reducing degradation by the recurrence of record in being too thin is low and too thick, comparatively, under the influence of the low thermal-expansion relief layer of thermal conductivity, the amount of thermal diffusion from a record layer to a reflecting layer becomes low, and record, an elimination property, and the repeat endurance of record fall.

[0027] The quality of the material of the reflecting layer of this invention is the mixture of metallic compounds, such as metals, such as aluminum, Au, Ag, Cu, etc. which have light reflex nature, these alloys and a metal, and a metallic oxide, a metal nitride, metal carbide. Metals of a high reflection factor, such as aluminum, Au, Ag, and Cu, or the alloy which makes these a principal component and contains them more than 80 atom % has especially high light reflex nature, and it is desirable from the ability to make thermal conductivity high. As an example of the above-mentioned alloy, in total at least one sort of elements, such as Si, Mg, Cu, Pd, Ti, Hf, Zr, Ta, Cr, Nb, and Mn, to aluminum Below pentatomic % There is a thing added more than 0.5 atom % or a thing which added at least one sort of elements, such as Cr, Ag, Cu, Pd, Pt, and nickel, more than 1 atom % below 20 atom % in total at Au. Since the price of material is cheap especially, the alloy which makes aluminum a principal component is desirable.

[0028] Especially, as an aluminum alloy, since the corrosion resistance is good, at least one or more sorts of metals chosen as aluminum from Ti, Cr, Zr, and Hf are added more than below pentatomic %0.5 atom % in total, and the alloy which added 5% or less of Si and Mn for Pd to below 0.5 atom % ***** or aluminum in total more than 0.05 atom % is desirable.

[0029] As thickness of a reflecting layer, it is 30nm or more 300nm or less in general. Regenerative-signal intensity is large, and since record sensitivity can be made high, 50nm or more 200nm or less is desirable.

[0030] Moreover, you may prepare the strengthening layer which consists of a metallic material with Young's modulus higher than the material which constitutes a reflecting layer in the field of record of the reflecting layer of the optical recording medium of this invention, and the opposite side of the direction of reproduction light incidence. It is desirable by strengthening a reflecting layer dynamically to prepare a strengthening layer from being effective in preventing that defects, such as a hillock and a micro crack, occur in a reflecting layer with the stress resulting from thermal expansion, such as a reflecting layer and a dielectric layer. Since the strengthening layer consists of metals, it is excellent in the adhesive property with the reflecting layer which is a metal compared with dielectric materials, such as SiO₂ and ZnS, etc.

[0031] As the quality of the material of a strengthening layer, metals, such as Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, Rh, and W, and the alloy which makes these a principal component have greatly desirable Young's modulus.

[0032] Especially, since a corrosion resistance is a good combination when a reflecting layer is aluminum or aluminum alloy, Ti, Zr, Hf, Ta, and at least two sorts of these alloys are desirable. The alloy which contains at least one sort of the metal of further these above-mentioned more than 50 atom % is desirable. It is desirable that they are especially a Ti-Zr alloy, an Ti-aluminum alloy, a Ti-aluminum-V alloy, an Ti-aluminum-Sn alloy, and a Ti-Hf alloy.

[0033] The effect that that it is the alloy which added in total the alloying element aiming at the improvement in on the strength which contains especially at least one sort of Ti and Zr more than 80 atom %, and is represented by aluminum, Sn, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Cr, Fe, Si, etc. below 20 atom % more than 1 atom % reduces degradation a corrosion resistance is good and according to a record repeat is desirable from a remarkable thing.

[0034] As strengthening layer thickness, although based also on the quality of the material, 20nm - 100nm is desirable, and 20nm - 50nm is especially desirable. Since heat capacity including the reflecting layer becomes large too much when the effect which strengthens a reflecting layer dynamically in being too thin is low and too thick, record and an elimination property fall.

[0035] The quality of the material of the 1st dielectric layer of this invention is substantially transparent in record light wave length, and the refractive index is larger than the refractive index of a transparent substrate, and is metallic compounds, such as metallic sulfide, such as ZnS smaller than the refractive index of a record layer, SiO₂, an aluminum oxide, a silicon nitride, ZrC, and ZnSe, a metallic oxide, a metal nitride, metal carbide, and a metal selenide, and the mixture of those. Although the thickness of the 1st protective layer is decided according to optical conditions, such as a required reflection factor, it is about 100nm - 500nm.

[0036] The thin film of carbide, such as a thin film of nitrides, such as a thin film of the oxide of metals, such as a thin film of ZnS, and Si, germanium, aluminum, Ti, Zr, Ta, and Si, aluminum, and Ti, Zr, Hf, Si, and the film of the mixture of these compounds have especially desirable thermal resistance from a high thing. moreover, these -- carbon and MgF₂ etc. -- what

mixed the fluoride is desirable from membranous residual stress being small

[0037] Moreover, ZnS and SiO₂ A mixed film is desirable from the ability of degradation of record sensitivity, C/N, the rate of elimination, etc. not to occur easily also due to the repeat of record and elimination.

[0038] The quality of the material of the 2nd dielectric layer of this invention is easy to be the same as that of what was raised as a material of the 1st dielectric layer. The same material as the quality of the material of the 1st dielectric layer is sufficient as the quality of the material of the 2nd dielectric layer, and it may be a material of a different kind. The thickness of the 2nd dielectric layer is usually 2nm or more 50nm or less. the range of the elimination power (or bottom power) from which the good rate of elimination is obtained -- latus -- about 10-40nm is 10-30nm desirable especially preferably from things

[0039] Especially as a record layer of this invention, although it does not limit, there are a Pd-germanium-Sb-Te alloy, a nickel-germanium-Sb-Te alloy, a germanium-Sb-Te alloy, a Co-germanium-Sb-Te alloy, a In-Sb-Te alloy, a Ag-In-Sb-Te alloy, an In-Se alloy, etc.

[0040] Since rewriting of many records is possible, a Pd-germanium-Sb-Te alloy, a germanium-Sb-Te alloy, and a Co-germanium-Sb-Te alloy are desirable.

[0041] Many records with a short and blanking time and the repeat of elimination are possible for especially a Pd-germanium-Sb-Te alloy and a germanium-Sb-Te alloy, and since it excels in recording characteristics, such as C/N and a rate of elimination, it is desirable from things, and a Pd-germanium-Sb-Te alloy is especially desirable [an alloy] from excelling in the above-mentioned property.

[0042] Especially as record layer thickness of this invention, although it does not limit, it is 10-100nm. Especially record and elimination sensitivity are high, and since many record elimination is possible, it is desirable to be referred to as 10nm or more 30nm or less.

[0043] Record sensitivity is high especially and the thing with possible and single beam over-writing for which the principal part of an optical recording medium is constituted as following since the rate of elimination is large and the elimination property is good is desirable at high speed.

[0044] That is, a dielectric layer is ZnS and SiO₂. It is a mixed film and is SiO₂. A mixing ratio 15-35-mol %, The refractive indexes in record light wave length are 2.0-2.3. the thickness of the 1st dielectric layer 150nm - 400nm, The thickness of the 2nd dielectric layer is constituted from 10nm - 30nm. record layer thickness 10nm - 30nm, At least one sort of 10-20nm in thickness, and Ti and Zr is contained for a thermal-expansion relief layer more than 80 atom %. aluminum, It is desirable that it is in the range as which the alloying element aiming at the improvement in on the strength represented by Sn, Zr, Hf, V, etc. is constituted from a under 20 atom % ***** alloy more than 1 atom %, and a reflecting layer is constituted from an aluminum alloy with a thickness of 50nm - 200nm, and composition of a record layer is expressed in the following formula.

[0045]
 $(\text{Pdx Sby Te}_{1-x-y})_{1-z} \text{Zr}_z (\text{Te}_{0.5} \text{germanium}_{0.5})_{0 \leq x \leq 0.05} \text{ }_{0.35 \leq y \leq 0.65} \text{ }_{0.2 \leq z \leq 0.5}$ However, x, and y and z0.5 express the atomic ratio of each element.

[0046] Furthermore, you may prepare the strengthening layer of 10-100nm Ti or Ti alloy on a reflecting layer.

[0047] In this invention, in order to avoid the influence of the blemish of dust and a substrate etc. and to perform record from a substrate side using the light beam which converged, a transparent material is used as a substrate. As such a material, glass, a polycarbonate, a polymethylmethacrylate, polyolefin resin, an epoxy resin, polyimide resin, etc. are raised.

[0048] An optical birefringence is small especially, hygroscopicity is small, and since fabrication is easy, polycarbonate resin and amorphous polyolefin resin are desirable. Moreover, an epoxy resin is desirable when thermal resistance is required.

[0049] Although especially the thickness of a substrate is not limited, 0.01mm - 5mm is practical. 0. In less than 01mm, since it becomes difficult to become easy to be influenced of a contaminant and to enlarge numerical aperture of an objective lens in 5mm or more and irradiation light beam spot size becomes large even when recording by the light beam which converged from the substrate side, it becomes difficult to raise recording density. A substrate may be flexible and may be rigid. A flexible substrate is used by the shape of the shape of the shape of a tape, and a sheet, and a card. A rigid substrate is used by the shape of the shape of a card, and a disk. Moreover, after these substrates form a record layer etc., they are good also as adhesion cladding structure and an air sandwich structure using two substrates.

[0050] As the light source used for record of the optical recording medium of this invention, it is the light source of the high intensity like a laser beam and stroboscope light, and especially semiconductor laser light is desirable from that the light source can be miniaturized, that power consumption is small, and a modulation being easy.

[0051] Record irradiates a laser optical pulse etc. and is performed in the record layer of a crystallized state by forming an amorphous record mark. Moreover, you may form the record mark of a crystallized state in the record layer of amorphous state on the contrary. By laser beam irradiation, elimination crystallizes an amorphous record mark, or can turn amorphously and can perform the record mark of a crystallized state.

[0052] Since recording rate can be accelerated and it is hard to generate deformation of a record layer, an amorphous record mark is formed at the time of record, and the method of crystallizing is desirable at the time of elimination.

[0053] Moreover, 1 beam over-writing which it is high at the time of record mark formation, it weakens optical intensity a little at the time of elimination, and rewrites by one irradiation of a light beam has the short desirable duration of rewriting from a bird clapper.

[0054] Next, the manufacture method of the optical recording medium of this invention is described. As a method of forming a thermal-expansion relief layer, a reflecting layer, a record layer, a dielectric layer, etc. on a substrate, the thin film forming method in the inside of a well-known vacuum, for example, a vacuum deposition method, the ion plating method, the sputtering

method, etc. are raised. Since especially composition and control of thickness are easy, the sputtering method is desirable.

[0055] Control of thickness, such as a record layer to form, is the quartz-resonator thickness gage which is well-known technology, is carrying out the monitoring of the deposition state, and can be performed easily.

[0056] Whichever in the state which fixed the substrate where it moved with or and rotated is sufficient as formation of a record layer etc. Since it excels in the homogeneity within the field of thickness, it is desirable to make a substrate rotate and it is more desirable to combine revolution further.

[0057] Moreover, a book Moreover, after forming a reflecting layer etc., or after forming the further above-mentioned resin protective layer, it may counter and two substrates may be made to rival by the binder.

[0058]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example.

(Analysis, measuring method) Composition of a reflecting layer and a record layer was checked by ICP AEM (product made from SEIKO Electronic industry). Moreover, the carrier pair noise ratio and the rate of elimination (difference of the reproduction carrier signal strength after record and elimination) were measured by the spectrum analyzer.

[0059] The thickness of each class, such as a record layer, acted as the monitor of the cross section of the direction of thickness by the quartz-resonator thickness gage observed and proofread with the scanned type and the transmission electron microscope.

[0060] A record layer, the dielectric layer, the reflecting layer and the thermal-expansion relief layer, and the strengthening layer were formed by the RF sputter, rotating a spiral groove with 1.2mm [in example 1 thickness], and a diameter of 13cm, and the substrate made from a polycarbonate with a format of a sector by per minute 30 rotation.

[0061] first, the inside of Ar gas atmosphere of 2×10^{-1} Pa after exhausting the inside of a vacuum housing up to 1×10^{-5} to 5×10^{-5} Pa -- SiO₂ 20-mol% -- the sputter of the added ZnS was carried out and the 1st dielectric layer with a refractive index and about 2.2 thickness of 360nm was formed on the substrate Then, the sputter of the alloy target which consists of Pd, germanium, Sb, and Te was carried out, and the record layer of 25nm of thickness of composition Pd₁ germanium₁₇Sb₂₆Te₅₆ (atomic %) was formed. the 2nd dielectric layer of the still more nearly same quality of the material as the 1st dielectric layer -- 20nm -- forming -- a this top -- Ti₉₅aluminum₅ of 15nm of thickness the thermal-expansion relief layer which consists of an alloy -- preparing -- further -- the reflecting layer of 130nm of thickness of Pd_{0.001} Hf_{0.01}aluminum_{0.99} alloy, and Ti₉₅aluminum₅ of 40nm of thickness The strengthening layer which consists of an alloy was formed. After taking out this disk from a vacuum housing furthermore, carried out the spin coat of the acrylic ultraviolet-rays hardening resin on this reflecting layer, made it harden by UV irradiation, formed the resin layer of 10 micrometers of thickness, it was made to rival with the disk and hot melt adhesive of the same composition further, and the optical recording medium of this invention was obtained.

[0062] This optical recording medium was rotated by per second 1200 rpm, from the substrate side, semiconductor laser light with a wavelength of 820nm which condensed to radial at the ellipse was irradiated, and the record layer was crystallized and initialized.

[0063] Then, an optical head with a numerical aperture [of an objective lens / 0.5] and a wavelength [of semiconductor laser] of 830nm is used on conditions with a linear velocity of 8.5m [/second]. The data pattern which consists of the mutual repeat of the continuation section of 1.5T pattern with which two to 7 code (frequency of 5.3MHz of 1.5T) continued, and the continuation section of 4T pattern with the semiconductor laser light modulated on conditions (50ns [of pulse width] and peak power 20mW and bottom power 9mW) was recorded on the same truck in over-writing mode 100 times and further 100,000 times. When it reproduced after that and the reproduction wave was observed, compared with the initial 100 times record back, there is almost no degradation and the good reproduction wave was acquired. When it reproduced after an over-write [the random pattern in which the signal of furthers 1.5T-4T was intermingled] once, and the bit error rate (BER) was measured, they were 2.5×10^{-5} and a good value.

[0064] Furthermore, after the random pattern of two to 7 code performed 200,000 over-writing records, when BER was measured on the same record conditions as the point on another adjoining truck, there was no generating of an error all over 1 truck. Moreover, most of the nose of cam of record sector ** by movement of record material and reproduction wave crushing of a trailer was not seen, and they did not almost have disorder of the reproduction wave of middle data division, either.

[0065] Did not prepare an example of comparison 1 thermal-expansion relief layer, and a strengthening layer, the reflecting layer was made into the thickness of 140nm, and also the optical recording medium of the conventional lamination with the same this invention out of range as an example 1 was produced. When the record sensitivity of this optical recording medium was measured, it was almost the same as the example 1. When repeat over-writing record was performed for this optical recording medium 100 times and further 100,000 times like the example 1 and the reproduction wave was observed, after 100,000 times had a large thickness change of a record layer compared with the 100th time, and a part of amplitude of the continuous ringing which is 1.5T was falling remarkably. When it reproduced after an over-write [furthermore / a random pattern] once, and the bit error rate (BER) was measured, even if it performed 3×10^{-1} and the error correction, reappearance of data was getting worse to completely difficult level.

[0066] Were constituted the example 2 thermal-expansion relief layer from 10nm in thickness, and the strengthening layer was constituted from Ti with a thickness of 40nm, and also the same optical recording medium as an example 1 was produced. Remarkable degradation was not seen, when the reproduction wave was observed, after an over-write [with the record pattern which consists of 4T and 1.5T like an example 1] 100,000 times. When furthermore with the random pattern and BER was measured, it was 1×10^{-4} , and it was the level which can reproduce data by the error correction.

[0067] Made the example of comparison 2 thermal-expansion relief layer out of range [5nm in thickness, and this invention], and the strengthening layer was constituted from Ti with a thickness of 40nm, and also the same optical recording medium as an

example 1 was produced. After an over-write [with the record pattern which consists of 4T and 1.5T like an example 1] 100,000 times, when the reproduction wave was observed, the same remarkable degradation as the example 1 of comparison was seen. When furthermore with the random pattern and BER was measured, it was 3×10^{-2} , and reappearance of data was difficult level by the error correction.

[0068] Similarly, made the thermal-expansion relief layer out of range [50nm in thickness, and this invention], and the strengthening layer was constituted from Ti with a thickness of 40nm, and also the same optical recording medium as an example 1 was produced, and similarly, when BER measurement was performed, the same remarkable degradation as the example 1 of comparison was regarded as observation of a reproduction wave by the reproduction wave like the above. Moreover, reappearance of data was difficult level even if BER performed the error correction similarly or more with 2×10 to one.

[0069] It was 53dB, when the continuous ringing of 1.5T was recorded on the same disk as example 3 example 1 in over-writing mode on the same 100 times truck on the same record conditions with the example 1 and C/N of a regenerative signal was measured after that. After an over-write [furthermore / these conditions] 200,000 times, when C/N was measured again, degradation was hardly put at 52dB, but it was a good value. Moreover, the rates of elimination when an over-write [1.5T signal / with 4T signal] similarly are 25dB and a good value, and the 100th time and 200,000 more times back did not have degradation, either.

[0070] Set thickness of the reflecting layer of example 4 example 1 to 140nm, and it considered as the lamination which does not prepare a strengthening layer, and also the same optical recording medium as an example 1 was produced. After an over-write the random pattern of two to 7 code] 200,000 times, when BER was measured on the same record conditions as an example 1, there was no generating of an error all over 1 truck. Moreover, most crushing of the nose of cam of record sector ** by movement of record material and the reproduction wave of a trailer was not seen, and did not almost have disorder of the reproduction wave of middle data division, either.

[0071]

[Effect of the Invention] Since this invention was constituted from an optical recording medium, the following effects were acquired.

- (1) Even if it repeats rewriting of many records, degradation of change of the thickness of a record layer etc. cannot occur easily.
- (2) Excel in resistance to moist heat and oxidation resistance, and it is long lasting.
- (3) It is easily producible with a spatter.

[Translation done.]